

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-242041

⑬ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)12月2日
B 29 C 67/14		7206-4F	
C 01 B 31/04		6639-4G	
C 04 B 41/83		7412-4G	
H 01 M 8/02		7623-5H	
// C 08 J 5/24		6617-4F	
B 29 L 7:00		4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 可撓性黒鉛シートの補強方法

⑯ 特 願 昭59-71659

⑰ 出 願 昭59(1984)4月10日

⑱ 発 明 者	福 田	弘 之	いわき市錦町前原16-1
⑱ 発 明 者	重 田	昌 友	いわき市錦町原田160-1
⑱ 発 明 者	加 治	久 継	いわき市錦町綾の内111-10
⑱ 発 明 者	斉 藤	国 幸	我孫子市つくし野136-23
⑲ 出 願 人	呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号		
⑳ 代 理 人	弁理士 川口 義雄		

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

可撓性黒鉛シートの補強方法

##### 2. 特許請求の範囲

- (1) 可撓性黒鉛シートに炭化率が20%以上の液状熱硬化性樹脂を減圧下で含浸し、その後加熱硬化することからなる可撓性黒鉛シートの補強方法。
- (2) 熱硬化性樹脂が、フェノール系樹脂接着材又はエポキシ系樹脂接着材であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (3) 可撓性黒鉛シートに対して、0.5~20重量%の熱硬化性樹脂を用いること特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。
- (4) 加熱硬化後、更に800℃以上の温度で焼成することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。
- (5) 可撓性黒鉛シートを脱気し又はせずに液状熱

硬化性樹脂中に入れ、減圧にして液中の低沸点成分のガス化が始まった時点で常圧に戻し再度減圧にするという操作を1回以上繰り返した後、黒鉛シートを取り出して表面に付着している液を除去し、ホットプレスによって前記熱硬化性樹脂を硬化させることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

本発明は可撓性黒鉛シートに係り、更に詳しくは、強度及びガス透過度が改良された可撓性黒鉛シートを得るための補強方法に係る。

従来、膨脹黒鉛シートは、膨脹黒鉛粒子を圧縮成形して得られており、耐熱パッキン、燃料電池用セパレーター等に用いられている。

しかしながら、従来の黒鉛シートは、圧縮された膨脹黒鉛粒子間に不可避免的に微小欠陥が生じ、そのため、ガス透過度がある程度の値以下にでき

ない、又、例えば燃料電池のセパレーターに使用した場合のように、リン酸液の如き液体と接触すると液が前記の如き微小欠陥特に凹陥に入り込みシートが膨れるという現象が現われるという欠点を有していた。

又、従来の黒鉛シートは引張り強度が弱く取り扱いに十分な注意を払う必要があった。

本発明は上記の如き従来技術の欠点を除去することを目的とする。即ち、本発明は、機械的強度が改良され、ガス透過度が低く更に前記の如きシートの膨れという現象を起こさない可撓性黒鉛シートを提供する。

本発明の可撓性黒鉛シートの補強方法は、熱硬化性樹脂を減圧下で可撓性黒鉛シートに含浸させ加熱硬化することからなる。

本発明に使用する可撓性黒鉛シートは、通常市販されているいずれの製品でもよく、例えばU C

C製グラフォイルが使用できる。

本発明で使用する液状熱硬化性樹脂は、フェノール又はエポキシ系樹脂接着材であり、炭化率が20%以上のものが好ましい。このような熱硬化性樹脂を可撓性黒鉛シートに対して0.5~20重量%の範囲で用いると好ましい結果が得られる。

本発明の実施に際しては先ず、可撓性黒鉛シートを所定量の接着材、例えば詳栄化学製フェノール樹脂系熱硬化性樹脂接着材PL-2801の入った容器中に含浸する。この際接着材がシートの全面を覆うようにする。

尚、可撓性黒鉛シートは接着材樹脂液中に浸す前に脱気処理に付すとより好ましい結果が得られるが、この脱気処理は本発明に必須の処理ではなく、脱気処理することなく前記の浸漬処理に付しても本発明で意図する所期の効果は充分達成される。

予備的脱気処理は、接着材の入った容器と可撓性黒鉛シートを一緒に減圧装置に入れ排気した後、一度常圧に戻しシートを接着材中に浸漬して以下の減圧処理に付すことによって好ましく行なうことができる。

上記浸漬工程の後、黒鉛シートを含浸した接着材樹脂液を容器ごと減圧装置内に配置し、その後排気して減圧下で接着材及び黒鉛シート中の気体成分を脱気する。

減圧下で接着材中の低沸点成分のガス化が始まったら(ほぼ50mmHg前後又はそれ以下)、一度常圧に戻し、再度減圧にする。この常圧に戻す操作により、接着材及び黒鉛シート中の気体の脱気が促進される。この減圧-常圧-減圧による脱気処理を数回繰り返した後、黒鉛シートを減圧装置から取り出し、表面に付着している接着材を除去し、その後ホットプレスして接着材を硬化する。

ホットプレス条件は、120~160℃、0.5~1.5 kg/cm<sup>2</sup>、10~60分、典型的には140℃、1kg/cm<sup>2</sup>、20分である。

以上のような方法によって補強された可撓性黒鉛シートは、機械的強度、例えば曲げ強度、特に引張り強度が増大し、ガス透過度が低くなり、更に後述の実施例に示すように例えばメタノール等の液体の浸入による前述のシートの膨れ現象が発生し難くなる。このような優れた特性を有する可撓性黒鉛シートは例えば燃料電池用セパレーター等に有用である。

以下非限定的実施例により本発明を更に詳述する。尚、実施例中、「ガス透過度」は、1kg/cm<sup>2</sup>の差圧下で測定した酸素ガスの透過量で示し、「膨れ率」は、シートをメタノール溶液に一昼夜浸漬した後、10×10cmのシート表面部分に肉眼で判定できる程度に膨れた箇所の個数で示す。

実施例

フェノール系熱硬化性樹脂接着材（群衆化学製、PL-2801）を容器に入れ、減圧装置内に配置した。これとは別に黒鉛シート（UCC製グラフォイル）を同じ減圧装置内に配置した。

真空ポンプで排気して装置内の圧力を約50mmHgにした。ほぼ1分後接着材中の低沸点成分が気化し始めた。この時点で一度常圧に戻し、シートを接着材液中に完全に浸した。

再び排気して装置内の圧力を約50mmHgにした。接着材から気泡が出始めた時点で常圧に戻した。再び排気して圧力を約50mmHgにするという操作を3回繰り返した。

次いで、黒鉛シートを取り出して、表面に付着している接着材を拭って除去した。その後、140℃、1kg/cm<sup>2</sup>で20分間ホットプレスした。

得られたシートの物性を処理前のシートの物性

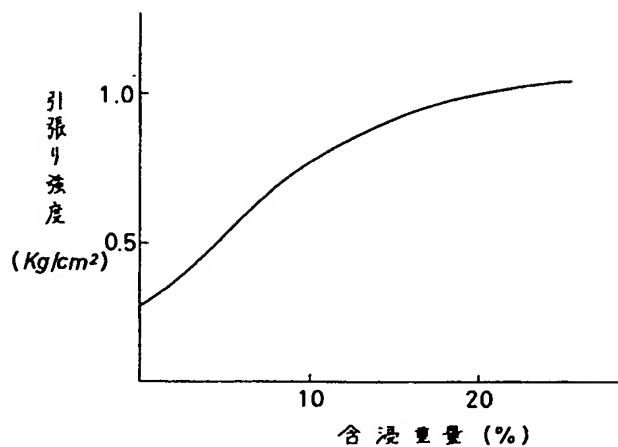
と比較して表に示す。又、得られたシートの含浸フェノール量に対する引張り強度の改善の度合を図に示す。

表：本発明による処理前後のシートの物性

	処 理 前	処 理 後
ガス透過度 (cm <sup>3</sup> /sec · mmAq.)	$2.88 \times 10^{-5}$	$1.08 \times 10^{-5}$
膨れ率 (10×10当り個数)	120	2
引張強度 (kg/cm)	0.28	0.91
重量 (g, 10cm×10cm試料)	4.01	4.46

## 4. 図面の簡単な説明

添削の図面は含浸フェノール量に対する引張り強度の変化を示すグラフである。



特開昭60-242041(4)

手続補正書

昭和60年6月17日

特許庁長官 志賀 孝 殿

1. 事件の表示 昭和59年特許願第71659号



2. 発明の名称 可撓性黒鉛シートの補強方法

3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人

名 称 (110) 呉羽化学工業株式会社

4. 代 理 人 東京都新宿区新宿 1丁目 1番14号 山田ビル  
(郵便番号 160) 電話 (03) 354-8623  
(6200) 弁理士 川 口 毅



5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明 細 書 及び 図 面



と比較して表に示す。又、得られたシートの含浸フェノール量（処理前後のシート重量の差を処理前重量に対する％で示す）に対する引張り強度の改善の度合を図に示す。

表：本発明による処理前後のシートの物性

	処 理 前	処 理 後
ガス透過度 (ml/sec・mmAq.)	$2.88 \times 10^{-5}$	$1.08 \times 10^{-5}$
膨 れ 率 (10cm×10cm当り個数)	120	2
引張強度 (Kg/cm)	0.28	0.91
重 量 (g, 10cm×10cm試料)	4.01	4.46

8. 補正の内容

- (1) 明細書中、特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 同第6頁下から第2行目に「10 x 10cm」とあるを「10cm x 10cm」と補正する。
- (3) 同第8頁を別紙の通り補正する。
- (4) 添附図面を別紙の通り補正する。

2. 特許請求の範囲

- (1) 可撓性黒鉛シートに炭化率が20%以上の液状熱硬化性樹脂を減圧下で含浸し、その後加熱硬化することからなる可撓性黒鉛シートの補強方法。
- (2) 熱硬化性樹脂が、フェノール系樹脂接着材又はエポキシ系樹脂接着材であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (3) 可撓性黒鉛シートに対して、0.5~20重量%の熱硬化性樹脂を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。
- (4) 加熱硬化後、更に800℃以上の温度で焼成することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。
- (5) 可撓性黒鉛シートを脱気し又はせずに液状熱硬化性樹脂中に入れ、減圧にして液中の低沸点成分のガス化が始まった時点で常圧に戻し再度減圧にするという操作を1回以上繰り返した後、黒鉛

シートを取り出して表面に付着している液を除去し、ホットプレスによって前記熱硬化性樹脂を硬化させることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の方法。

